

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BC

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-000877

(43)Date of publication of application : 05.01.1990

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 01-043877

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 23.02.1989

(72)Inventor : SAKASHITA KIICHIRO
TANIGAWA HIROHIDE
YOSHIDA SATOSHI
NAKAHARA TOSHIAKI
MATSUSHIGE NAOKI
FUJIWARA MASAJI
MIHASHI YASUO

(30)Priority

Priority number : 63 41453
63 43116

Priority date : 24.02.1988
25.02.1988

Priority country : JP

JP

(54) NONMAGNETIC TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the nonmagnetic toner for a two-component developer having high image densities and excellent fine line reproducibility and gradation characteristic by specifying the grain size, content and grain size distribution of the nonmagnetic toner particles.

CONSTITUTION: The nonmagnetic toner particles in which the nonmagnetic toner particles having $\cdot 5\mu\text{m}$ grain size are incorporated at 17-60 number % and the nonmagnetic toner particles having $8-12.7\mu\text{m}$ grain size are incorporated at 1-30 number % and which has $\cdot 16\mu\text{m}$ grain size are incorporated into the toner at $\cdot 2.0\text{vol.}\%$.

The volume average grain size of the nonmagnetic toner is $4-10\mu\text{m}$ and the nonmagnetic toner particle group of $\cdot 5\mu\text{m}$ has the grain size distribution satisfying the formula I. In the formula I, N is the number % of the nonmagnetic toner particle having $\cdot 5\mu\text{m}$ grain size; V is the vol.% of the nonmagnetic toner particle having $\cdot 5\mu\text{m}$ grain size, and k denotes 4.5-6.5 positive number. N denotes 17-60 positive number. The image having excellent reproducibility is obtd. in this way.

$$\frac{N}{V} = -0.04K + k$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第 2 7 6 3 3 1 8 号

(45) 発行日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 6 月 1 1 日

(24) 登録日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 3 月 2 7 日

(51) Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

F I

G03G 9/08

G03G 9/08

13/08

374

13/08

7

請求項の数 4 (全 2 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 1 - 4 3 8 7 7
(22) 出願日 平成 1 年 (1 9 8 9) 2 月 2 3 日
(65) 公開番号 特開平 2 - 8 7 7
(43) 公開日 平成 2 年 (1 9 9 0) 1 月 5 日
審査請求日 平成 6 年 (1 9 9 4) 1 2 月 2 日
(31) 優先権主張番号 特願昭 6 3 - 4 1 4 5 3
(32) 優先日 昭 6 3 (1 9 8 8) 2 月 2 4 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願昭 6 3 - 4 3 1 1 6
(32) 優先日 昭 6 3 (1 9 8 8) 2 月 2 5 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 9 9 9 9 9 9 9 9 9
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
(72) 発明者 坂下 喜一郎
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
キヤノン株式会社内
(72) 発明者 谷川 博英
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
キヤノン株式会社内
(72) 発明者 吉田 聡
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
キヤノン株式会社内
(74) 代理人 弁理士 丸島 儀一

審査官 原 健司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非磁性トナー及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 5 μ m 以下の粒径を有する非磁性トナー粒子が 17 ~ 60 個数 % 含有され、8 ~ 12.7 μ m の粒径を有する非磁性トナー粒子が 1 ~ 30 個数 % 含有され、16 μ m 以上の粒径を有する非磁性トナー粒子が 2.0 体積 % 以下含有され、非磁性トナーの体積平均粒径が 4 ~ 10 μ m であり、5 μ m 以下の非磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = -0.04N + k$$

【式中、N は 5 μ m 以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の個数 % を示し、V は 5 μ m 以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の体積 % を示し、k は 4.5 乃至 6.5 の正数を示す。但し、N は 17 乃至 60 の正数を示す。】

を満足する粒度分布を有し、

非磁性トナー粒子には、シリカ微粉末又は酸化チタン微粉末が少なくとも外添されていることを特徴とする非磁性トナー。

【請求項 2】 潜像保持部材に形成された静電潜像を交番電界下で、非磁性トナーと磁性キャリアとを少なくとも有する二成分系現像剤により現像してトナー画像を形成する画像形成方法であり、

該非磁性トナーは、5 μ m 以下の粒径を有する非磁性トナー粒子が 17 ~ 60 個数 % 含有され、8 ~ 12.7 μ m の粒径を有する非磁性トナー粒子が 1 ~ 30 個数 % 含有され、16 μ m 以上の粒径を有する非磁性トナー粒子が 2.0 体積 % 以下含有され、非磁性トナーの体積平均粒径が 4 ~ 10 μ m であり、5 μ m 以下の非磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = -0.04N + k$$

〔式中、Nは5 μ m以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μ m以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の体積%を示し、kは4.5乃至6.5の正数を示す。但し、Nは17乃至60の正数を示す。〕

を満足する粒度分布を有し、
非磁性トナー粒子には、シリカ微粉末又は酸化チタン微粉末が少なくとも外添されている
ことを特徴とする画像形成方法。

〔請求項3〕 潜像保持部材に形成された静電潜像を非磁性トナーを有する一成分系非磁性現像剤により現像してトナー画像を形成する画像形成方法であり、
該非磁性トナーは、

5 μ m以下の粒径を有する非磁性トナー粒子が17~60個数%含有され、8~12.7 μ mの粒径を有する非磁性トナー粒子が1~30個数%含有され、16 μ m以上の粒径を有する非磁性トナー粒子が2.0体積%以下含有され、非磁性トナーの体積平均粒径が4~10 μ mであり、5 μ m以下の非磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = -0.04N + k$$

〔式中、Nは5 μ m以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μ m以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の体積%を示し、kは4.5乃至6.5の正数を示す。但し、Nは17乃至60の正数を示す。〕

を満足する粒度分布を有し、
非磁性トナー粒子には、シリカ微粉末又は酸化チタン微粉末が少なくとも外添されている
ことを特徴とする画像形成方法。

〔請求項4〕 潜像保持部材に形成された静電潜像を非磁性イエロトナー、非磁性マゼンタトナー及び非磁性シアントナーからなるグループから選択される非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成し、トナー像支持部材上の非磁性イエロトナー画像、非磁性マゼンタトナー画像及び非磁性シアントナー画像を定着してマルチカラーまたはフルカラー画像を形成する画像形成方法であり、

該非磁性トナーは、
5 μ m以下の粒径を有する非磁性トナー粒子が17~60個数%含有され、8~12.7 μ mの粒径を有する非磁性トナー粒子が1~30個数%含有され、16 μ m以上の粒径を有する非磁性トナー粒子が2.0体積%以下含有され、非磁性トナーの体積平均粒径が4~10 μ mであり、5 μ m以下の非磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = -0.04N + k$$

〔式中、Nは5 μ m以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μ m以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の体積%を示し、kは4.5乃至6.5の正数を示す。但し、Nは17乃至60の正数を示す。〕

を満足する粒度分布を有し、
非磁性トナー粒子には、シリカ微粉末又は酸化チタン微粉末が少なくとも外添されている
ことを特徴とする画像形成方法。

〔発明の詳細な説明〕

10 〔技術分野〕

本発明は、電子写真、静電記録の如き画像形成方法における静電荷潜像を顕像化するための一成分系現像剤用または二成分系現像剤用非磁性トナーに関する。さらに、本発明は、特定な非磁性トナーを使用する画像形成方法に関する。

〔背景技術〕

近年、電子写真複写機の如き画像形成装置が広く普及するに従い、その用途も多種多様に広がり、その画像品質への要求も厳しくなっている。一般の種類、書物の如き画像の複写では、微細な文字に至るまで、つぶれたり、とぎれたりすることなく、極めて微細且つ忠実に再現することが求められている。画像形成装置が有する感光体上の潜像が100 μ m以下の線画像の場合に、通常の普通紙複写機では細線再現性が一般に悪く、線画像の鮮明さがいまだ充分ではない。最近、デジタルな画像信号を使用している電子写真プリンターの如き画像形成装置では、潜像は一定電位のドットが集まって形成されており、ベタ部、ハーフトーン部およびライト部はドット密度をかえることによって表現されている。ところが、ドットに忠実にトナー粒子がのらず、ドットからトナー粒子がはみ出した状態では、デジタル潜像の黒部と白部のドット密度の比に対応するトナー画像の階調性が得られないという問題点がある。さらに、画質を向上させるために、ドットサイズを小さくして解像度を向上させる場合には、微小なドットから形成される潜像の再現性がさらに困難になり、解像度および階調性の悪い、シャープネスに欠けた画像となる傾向がある。

初期においては、良好な画質であるが、コピーまたはプリントアウトをつづけているうちに、画質が劣悪化してゆくことがある。この現象は、コピーまたはプリントアウトをつづけるうちに、現像されやすいトナー粒子のみが先に消費され、現像機中に、現像性の劣ったトナー粒子が蓄積し残留することによって起こると考えられる。

これまでに、画質をよくするという目的のために、いくつかの現像剤が提案されている。特開昭51-3244号公報では、粒度分布を規制して、画質の向上を意図した非磁性トナーが提案されている。該トナーにおいて、8~12 μ mの粒径を有するトナーが約60%以上であるときが最適であり、比較的粗く、この粒径では本発明者らの検

討によると、潜像への均密なるトナーの“のり”は困難であり、かつ、5 μm 以下が30個数%以下（例えば、約29個数%）であり、20 μm 以上が5個数%以下（例えば、約5個数%）であるという特性から、粒径分布はブロードであるという点も均一性を低下させる傾向がある。このような粗めのトナー粒子であり、且つブロードな粒度分布を有するトナーを用いて、鮮明なる画像を形成するためには、トナー粒子を厚く重ねることでトナー粒子間の間隙を埋めて見かけの画像濃度を上げる必要があり、所定の画像濃度を出すために必要なトナー消費量が增加するという問題点も有している。

特開昭54-72054号公報では、前者よりもシャープな分布を有する非磁性トナーが提案されている。中間の重さの粒子の寸法が8.5~11.0 μm と粗く、高解像性のトナーとしては、いまだ改良すべき余地を残している。

特開昭58-129437号公報では、平均粒径が6~10 μm であり、最多粒子が5~8 μm である非磁性トナーが提案されているが、5 μm 以下の粒子が15個数%以下と少なく、鮮鋭さの欠けた画像が形成される傾向がある。

本発明者らの検討によれば、5 μm 以下のトナー粒子が、潜像の輪郭を明確に再現し、且つ潜像全体への緻密なトナーののりの主要なる機能をもつことが知見された。特に、感光体上の静電荷潜像においては電気力線の集中のため、輪郭たるエッジ部は内部より電界強度が高く、この部分に集まるトナー粒子の質により、画質の鮮鋭さが決まる。本発明者らの検討によれば5 μm 以下の粒子の量が画質の鮮鋭さの問題点の解決に有効であることが判明した。

〔発明の目的〕

本発明の目的は上述のごとき問題点を解決した非磁性トナーを提案するものである。

さらに、本発明の目的は、画像濃度が高く、細線再現性、階調性の優れた二成分系現像剤用非磁性トナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、長時間の使用で性能の変化のない二成分系現像剤用非磁性トナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、環境変動に対して性能の変化のない二成分系現像剤用非磁性トナーを抵抗するものである。

さらに本発明の目的は、転写性の優れた二成分系現像剤用非磁性トナーを提供するものである。

さらに、本発明の目的は、少ない消費量で、高い画像濃度をえることの可能な二成分系現像剤用非磁性トナーを提供するものである。

さらに、本発明の目的は、デジタルな画像信号による画像形成装置においても、解像性、階調性、細線再現性に優れたトナー画像を形成し得る二成分系現像剤用非磁性トナーを提供するものである。

さらに、本発明の目的は、画像濃度が高く、細線再現

性、階調性の優れた一成分系現像剤用非磁性トナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、長時間の使用で性能の変化のない一成分系現像剤用非磁性トナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、環境変動に対して性能の変化のない一成分系現像剤用非磁性トナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、転写性の優れた一成分系現像剤用非磁性トナーを提供するものである。

さらに、本発明の目的は、少ない消費量で、高い画像濃度をえることの可能な一成分系現像剤用非磁性トナーを提供するものである。

さらに、本発明の目的は、デジタルな画像信号による画像形成装置においても、解像性、階調性、細線再現性に優れたトナー画像を形成し得る一成分系現像剤用非磁性トナーを提供するものである。

さらに、本発明の目的は、上記非磁性トナーを使用する画像形成方法に関する。

〔発明の概要〕

本発明は、5 μm 以下の粒径を有する非磁性トナー粒子が17~60個数%含有され、8~12.7 μm の粒径を有する非磁性トナー粒子が1~30個数%含有され、16 μm 以上の粒径を有する非磁性トナー粒子が2.0体積%以下で含有され、非磁性トナーの体積平均粒径が4~10 μm であり、5 μm 以下の非磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = -0.04N + k$$

〔式中、Nは5 μm 以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μm 以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の体積%を示し、kは4.5乃至6.5の正数を示す。但し、Nは17乃至60の正数を示す。〕を満足する粒度分布を有し、

非磁性トナー粒子には、シリカ微粉末又は酸化チタン微粉末が少なくとも外添されている

ことを特徴とする非磁性トナーに関する。

さらに、本発明は、

潜像保持部材に形成された静電潜像を交番電界下で、非磁性トナーと磁性キャリアとを少なくとも有する二成分系現像剤により現像してトナー画像を形成する画像形成方法であり、

該非磁性トナーは、5 μm 以下の粒径を有する非磁性トナー粒子が17~60個数%含有され、8~12.7 μm の粒径を有する非磁性トナー粒子が1~30個数%含有され、16 μm 以上の粒径を有する非磁性トナー粒子が2.0体積%以下含有され、非磁性トナーの体積平均粒径が4~10 μm であり、5 μm 以下の非磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = -0.04N + k$$

〔式中、Nは5 μ m以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μ m以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の体積%を示し、kは4.5乃至6.5の正数を示す。但し、Nは17乃至60の正数を示す。〕

を満足する粒度分布を有し、

非磁性トナー粒子には、シリカ微粉末又は酸化チタン微粉末が少なくとも外添されている

ことを特徴とする画像形成方法に関する。

さらに、本発明は、

潜像保持部材に形成された静電潜像を非磁性トナーを有する一成分系非磁性現像剤により現像してトナー画像を形成する画像形成方法であり、

該非磁性トナーは、

5 μ m以下の粒径を有する非磁性トナー粒子が17~60個数%含有され、8~12.7 μ mの粒径を有する非磁性トナー粒子が1~30個数%含有され、16 μ m以上の粒径を有する非磁性トナー粒子が2.0体積%以下含有され、非磁性トナーの体積平均粒径が4~10 μ mであり、5 μ m以下の非磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = -0.04N + k$$

〔式中、Nは5 μ m以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μ m以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の体積%を示し、kは4.5乃至6.5の正数を示す。但し、Nは17乃至60の正数を示す。〕

を満足する粒度分布を有し、

非磁性トナー粒子には、シリカ微粉末又は酸化チタン微粉末が少なくとも外添されている

ことを特徴とする画像形成方法に関する。

さらに、本発明は、

潜像保持部材に形成された静電潜像を非磁性イエロトナー、非磁性マゼンタトナー及び非磁性シアントナーからなるグループから選択される非磁性トナーにより現像してトナー画像を形成し、トナー像支持部材上の非磁性イエロトナー画像、非磁性マゼンタトナー画像及び非磁性シアントナー画像を定着してマルチカラーまたはフルカラー画像を形成する画像形成方法であり、

該非磁性トナーは、

5 μ m以下の粒径を有する非磁性トナー粒子が17~60個数%含有され、8~12.7 μ mの粒径を有する非磁性トナー粒子が1~30個数%含有され、16 μ m以上の粒径を有する非磁性トナー粒子が2.0体積%以下含有され、非磁性トナーの体積平均粒径が4~10 μ mであり、5 μ m以下の非磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = -0.04N + k$$

〔式中、Nは5 μ m以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μ m以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の体積%を示し、kは4.5乃至6.5の正数を示す。但し、Nは17乃至60の正数を示す。〕

を満足する粒度分布を有し、

非磁性トナー粒子には、シリカ微粉末又は酸化チタン微粉末が少なくとも外添されている

ことを特徴とする画像形成方法に関する。

〔発明の具体的説明〕

特定な粒度分布を有する本発明の非磁性トナーは、感光体上に形成された潜像の細線に至るまで、忠実に再現することが可能であり、網点およびデジタルのようなドット潜像の再現にも優れ階調性および解像性にすぐれた画像を与える。さらに、コピーまたはプリントアウトを続けた場合でも高画質を保持し、かつ、高濃度の画像の場合でも、従来の非磁性トナーより少ないトナー消費量で良好な現像をおこなうことが可能であり、経済性および、複写機またはプリンター本体の小型化にも利点を有するものである。

本発明における非磁性トナーとは、外部磁場5000エルステッド(0e)において飽和磁化が0~10emu/gであるトナーを意味する。

本発明の非磁性トナーにおいて、このような効果が得られる理由は、必ずしも明確でないが、以下のように推定される。

本発明の非磁性トナーにおいては、5 μ m以下の粒径の非磁性トナー粒子が17~60個数%であることが一つの特徴である。従来、非磁性トナーにおいては5 μ m以下の非磁性トナー粒子は、帯電量コントロールが困難であったり、非磁性トナーの流動性を損ない、トナー飛散して機械を汚す成分として、さらに、画像のカブリを生ずる成分として、積極的に減少することが必要であると考えられていた。

しかしながら、本発明者らの検討によれば、5 μ m以下の非磁性トナー粒子が高品質な画質を形成するための必須の成分であることが判明した。

例えば、0.5 μ m~30 μ mにわたる粒度分布を有する非磁性トナーを有する一成分系現像剤、または該非磁性トナーおよびキャリアを有する二成分系現像剤を用いて、感光体上の表面電位を変化し、多数のトナー粒子が現像され易い大きな現像電位コントラストから、ハーフトーンへ、さらに、ごくわずかのトナー粒子しか現像されない小さな現像電位コントラストまで、感光体上の表面電位を変化させた潜像を現像し、感光体上の現像されたトナー粒子を集め、トナー粒度分布を測定したところ、8 μ m以下の非磁性トナー粒子が多く、特に5 μ m以下の非磁性トナー粒子が多いことが判明した。現像に

もっとも適した5 μ m以下の粒径の非磁性トナー粒子が感光体の潜像に現像の円滑に供給される場合に潜像に忠実であり、潜像からはみだすことなく、真に再現性の優れた画像がえられるものである。

本発明の非磁性トナーにおいては、8~12.7 μ mの範囲の粒子が1~30個数%（好ましくは、1~23個数%）であることが一つの特徴である。これは、前述の如く、5 μ m以下の粒径の非磁性トナー粒子の存在の必要性和関係があり、5 μ m以下の粒径の非磁性トナー粒子は、潜像を厳密に覆い、忠実に再現する能力を有するが、潜像自身において、その周囲のエッジ部の電界強度が中央部よりも高く、そのため、潜像内部がエッジ部より、トナー粒子ののりがすくなく、画像濃度が薄く見えることがある。特に、5 μ m以下の非磁性トナー粒子はその傾向が強い。しかしながら、本発明者らは、8~12.7 μ mの範囲のトナー粒子を1~30個数%（好ましくは、1個数%~23個数%）含有させることによってこの問題を解決し、さらに鮮明にできることを知見した。8~12.7 μ mの粒径の範囲のトナー粒子が5 μ m以下の粒径の非磁性トナー粒子に対して、適度にコントロールされた帯電量をもつためと考えられるが、潜像のエッジ部より電界強度の小さい内側に供給されて、エッジ部に対する内側のトナー粒子ののりの少なさを補って、均一なる現像画像が形成され、その結果、高い濃度で解像性および階調性の優れたシャープな画像が提供されるものである。

さらに、5 μ m以下の粒径の粒子について、その個数%（N）と体積%（V）との間に、

$$N/V = -0.04N + k$$

（但し、 $4.5 \leq k \leq 6.5$; $17 \leq N \leq 60$ ）

なる関係を本発明の非磁性トナーが満足していることも特徴の一つである。第5図または第7図にこの範囲を示す。他の特徴と共に、この範囲を満足する粒度分布の本発明の非磁性トナーは優れた現像性を達成しうる。

本発明者らは、5 μ m以下の粒度分布の状態を検討する中で、上記式で示すような最も目的を達成するに適した微粉の存在状態があることを知見した。あるNの値に対して、N/Vが大きいということは、5 μ m以下（例えば、2~4 μ m）の粒子まで広く含んでいることを示しており、N/Vが小さいということは、5 μ m付近（例えば、4~5 μ m）の粒子の存在率が高く、それ以下の粒径の粒子が少ないことを示していると解され、N/Vの値が2.1~5.82の範囲内にあり、且つNが17~60の範囲にあり、且つ上記関係式をさらに満足する場合に、良好な細線再現性および高解像性が達成される。

16 μ m以上の粒径の非磁性トナー粒子については、2.0体積%以下にし、できるだけ少ないことが好ましい。

従来の観点とは全く異なった考え方によって、本発明の非磁性トナーは従来の問題点を解決し、最近の厳しい高画質への要求にも耐えることを可能としたものである。

本発明の構成について、さらに詳しく説明をする。

5 μ m以下の粒径の非磁性トナー粒子が全粒子数の17~60個数%であることが良く、好ましくは25~50個数%が良く、さらに好ましくは30~50個数%が良い。5 μ m以下の粒径の非磁性トナー粒子が17個数%未満であると、高画質に有効な非磁性トナー粒子が少なく、特に、コピーまたはプリントアウトをつづけることによってトナーが使われるに従い、有効な非磁性トナー粒子成分が減少して、本発明で示すところの非磁性トナーの粒度分布のバランスが悪化し、画質がしだいに低下してくる。60個数%を越える場合であると、非磁性トナー粒子相互の凝集状態が生じやすく、本来の粒径以上のトナー塊となるため、荒れた画質となり、解像性を低下させ、潜像のエッジ部と内部との濃度差が大きくなり、中ぬけ気味の画像となりやすい。

8~12.7 μ mの範囲の粒子が1~30個数%、好ましくは1~23個数%であることが良く、さらに好ましくは8~20個数%が良い。23個数%より多いと、特に、30個数%をこえる場合、画質が悪化すると共に、必要以上の現像（すなわち、トナーののりすぎ）が起こり、トナー消費量の増大をまねく。一方、1個数%未満であると、高画像濃度が得られにくくなる。5 μ m以下の粒径の非磁性トナー粒子群の個数%（N）、体積%（V）の間に、 $N/V = -0.04N + k$ なる関係があり、 $4.5 \leq k \leq 6.5$ の範囲の正数を示す。好ましくは $4.5 \leq k \leq 6.0$ 、さらに好ましくは $4.5 \leq k \leq 5.5$ である。先に示したように、 $17 \leq N \leq 60$ 、好ましくは $25 \leq N \leq 50$ 、さらに好ましくは $30 \leq N \leq 50$ である。

$k < 4.5$ では、5.0 μ mより小さな粒径の非磁性トナー粒子数が少なく、画像濃度、解像性、鮮鋭さで劣ったものとなる。従来、不要と考えがちであった微細な非磁性トナー粒子の適度な存在が、現像において、トナーの最密充填化を果たし、粗のない均一な画像を形成するのに貢献する。特に細線および画像の輪郭部を均一に埋めることにより、視覚的にも鮮鋭さをより助長するものである。 $k < 4.5$ では、この粒度分布成分の不足に起因して、これらの特性の点で劣ったものとなる。

別の面からは、生産上も、 $k < 4.5$ の条件を満足するには分級の如き手段によって、多量の微粉をカットする必要がある、収率およびトナーコストの点でも不利なものとなる。 $k > 6.5$ では、必要以上の微粉の存在によって、くり返しコピーをつづけるうちに、画像濃度が低下する傾向がある。このような現象は、必要以上の荷電をもった過剰の微粉状非磁性トナー粒子が現像スリーブまたはノおおよびキャリア上に帯電付着して、正常な非磁性トナーの現像スリーブまたはキャリアへの担持および荷電付与を阻害することによって発生すると考えられる。

16 μ m以上の粒径の非磁性トナー粒子が2.0体積%未満であることが良く、さらに好ましくは1.0体積%以下であり、さらに好ましくは0.5体積%以下である。2.0体

積%より多いと、細線再現における妨げになるばかりでなく、転写において、感光体上に現像されたトナー粒子の薄層面に $16\mu\text{m}$ 以上の粗めのトナー粒子が突出して存在することで、トナー層を介して感光体と転写紙間の微妙な密着状態を不規則なものとして、転写条件の変動をひきおこし、転写不良画像を発生する要因となる。また、磁性トナーの体積平均径は $4\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $4\sim 9\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $4\sim 8\mu\text{m}$ であり、この値は先にのべた各構成要素と切りはなして考えることはできないものである。体積平均粒径 $4\mu\text{m}$ 未満では、グラフィック画像などの画像面積比率の高い用途では、転写紙上のトナーののり量が少なく、画像濃度の低下という問題点が生じやすい。これは、先に述べた潜像におけるエッジ部に対して、内部の濃度が下がる理由と同じ要因によると考えられる。体積平均粒径が $10\mu\text{m}$ を越える場合では解像度が良好でなく、複写の初めは良くとも使用をつづけていると画質低下を発生しやすい。

トナーの粒度分布は種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

測定装置としてはコールターカウンターTA-II型(コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)およびCX-1パーソナルコンピュータ(キヤノン製)を接続し、電界液は1級塩化ナトリウムを用いて1% NaCl水溶液を調製する。測定法としては前記電界水溶液 $100\sim 500\text{ml}$ 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を $0.1\sim 5\text{ml}$ 加え、さらに測定試料を $2\sim 20\text{mg}$ 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 $1\sim 3$ 分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アパチャーとして 100μ アパチャーを用いて、個数を基準として $2\sim 40\mu$ の粒子の粒度分布を測定して、それから本発明に係わるものの値を求めた。

本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、オイル塗布する装置を有する加熱加圧ローラ定着装置を使用する場合には、下記トナー用結着樹脂の使用が可能である。

例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂が使用できる。

オイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式においては、トナー像支持体部材上のトナー像の一部がローラに転移するオフセット現象、およびトナー像支持体部材に対するトナーの密着性が重要な問題である。より少ない熱エネルギーで定着するトナーは、通常保存中もしくは現像器中でプロッキングもしくはケーキングし易い性質があるので、同時にこれらの問題も考慮しなければならない。それゆえ、本発明においてオイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式を用いる時には、結着樹脂の選択がより重要である。好ましい結着物質としては、架橋されたスチレン系共重合体もしくは架橋されたポリエステルがある。

スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリニトリル、アクリルアミドの如き二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルの如き二重結合を有するジカルボン酸およびその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルの如きビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンの如きエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンの如きビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；の如きビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

ここで架橋剤としては主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートの如き二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンジビニル化合物；および3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。架橋剤は、結着樹脂を基準にした場合、 $0.01\sim 10\text{wt}\%$ (好ましくは $0.05\sim 5\text{wt}\%$)を結着樹脂を合成時に使用することが、耐オフセット性及び定着性の点で好ましい。

ここで架橋剤としては主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートの如き二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンジビニル化合物；および3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。架橋剤は、結着樹脂を基準にした場合、 $0.01\sim 10\text{wt}\%$ (好ましくは $0.05\sim 5\text{wt}\%$)を結着樹脂を合成時に使用することが、耐オフセット性及び定着性の点で好ましい。

13

加圧定着方式を用いる場合には、圧力定着トナー用結着樹脂の使用が可能であり、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチレン、ポリウレタンエラストマー、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、線状飽和ポリエステル、パラフィンがある。

本発明の非磁性トナーは、マルチカラーまたはフルカラートナー画像形成用のトナーとしても有用である。

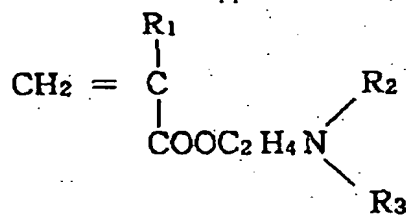
カラートナー画像形成の方法は、原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成する。次いで、現像、転写工程を経てトナーは支持体に保持される。次いで前述の工程を順次複数回行い、レジストレーションを合せつつ、同一支持体上にトナーは重ね合せられ一回の定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

トナーとして、イエローカラートナー、マゼンタカラートナー及びシアンカラートナーが用いられ、場合により黒色トナーがさらに用いられる。本発明の非磁性カラートナーをフルカラー画像形成用のトナーとした場合には、混色性が優れた、光沢性のある良好なカラー画像を得ることができる。その際、バインダー樹脂としては、定着温度で低い粘度を示す非架橋のポリエステル樹脂を用いるのが混色性の点で好ましい。

本発明の非磁性トナーには荷電制御剤をトナー粒子に配合（内添）、またはトナー粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電とのバランスをさらに安定したものとすることが可能であり、荷電制御剤を用いることで先に述べたところの粒径範囲毎による高画質化のための機能分離および相互補完性をより明確にすることができる。正荷電制御剤としては、ニグロシンおよび脂肪酸金属塩による変成物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き四級アンモニウム塩；ジブチルスズオキシサイド、ジオクチルスズオキシサイド、ジシクロヘキシルスズオキシサイドの如きジオルガノスズオキシサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレートを単独であるいは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、四級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

一般式

14



R₁ : H, CH₃

R₂, R₃ : 置換または未置換のアルキル基

(好ましくは、C₁~C₄)

10 で表わされるモノマーの単重合体；または前述したようなスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの如き重合性モノマーとの共重合体を正荷電性制御剤として用いることができる。この場合これらの荷電制御剤は、結着樹脂（の全部または一部）としての作用をも有する。

本発明に用いることのできる負荷電性制御剤としては、例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としてはアルミニウムアセチルアセトナート、鉄(II)アセチルアセトナート、3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸クロムがある。特にアセチルアセトン金属錯体（モノアルキル置換体及びジアルキル置換体を包含する）、サリチル酸系金属錯体（モノアルキル置換体及びジアルキル置換体を包含する）または塩が好ましく、特にサリチル酸系金属錯体またはサリチル酸系金属塩が好ましい。

上述した荷電制御剤（結着樹脂としての作用を有しないもの）は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具合的には、4 μm以下（更には3 μm以下）が好ましい。

30 トナーに内添する際、このような荷電制御剤は、結着樹脂100重量部に対して0.1~20重量部（更には0.2~10重量部）用いることが好ましい。

本発明の非磁性トナーにはシリカ微粉末を添加することが好ましい。本発明の特徴とするような粒度分布を有する非磁性トナーでは、皮表面積が従来のトナーより大きくなる。摩擦帯電のために非磁性トナー粒子と、キャリアまたは内部に磁界発生手段を有した円筒状の導電性スリーブ表面と接触せしめた場合、従来の非磁性トナーよりトナー粒子表面とキャリアまたはスリーブとの接触回数は増大し、トナー粒子の摩耗やキャリアまたは／およびスリーブ表面の汚染が発生しやすくなる。本発明に係る非磁性トナーと、シリカ微粉末を組み合わせるとトナー粒子とキャリアまたはスリーブ表面の間にシリカ微粉末が介在することで摩耗は著しく軽減される。これによって、非磁性トナーおよびキャリアまたは／およびスリーブの長寿命化がはかれると共に、安定した帯電性も維持することができ、長期の使用にも、より優れた一成分系現像剤または非磁性トナーおよびキャリアを有する二成分系現像剤とすることが可能である。

50 さらに、本発明で主要な役割をする5 μm以下の粒系

15

を有する非磁性トナー粒子は、シリカ微粉末の存在により効果を発揮し、高画質な画像を安定して提供することができる。

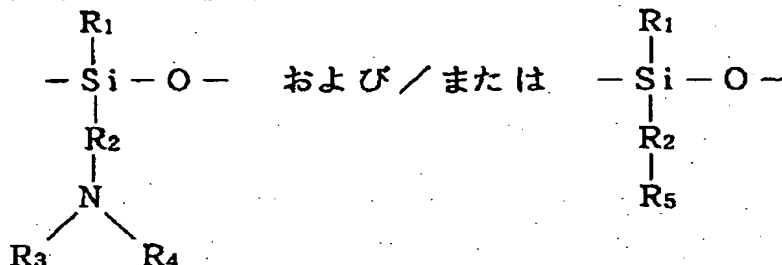
シリカ微粉体としては、乾式法および湿式法で製造したシリカ微粉体をいずれも使用できるが、耐フィルム性、耐久性の点からは乾式法によるシリカ微粉体を用いることが好ましい。

ここで言う乾式法とは、例えばケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成するシリカ微粉体の製造法である。

一方、本発明に用いられるシリカ微粉体を湿式法で製造する方法は、従来公知である種々の方法が適用できる。

ここでいうシリカ微粉体には、無水二酸化ケイ素（コロイダルシリカ）；ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛の如きケイ酸塩を適用できる。

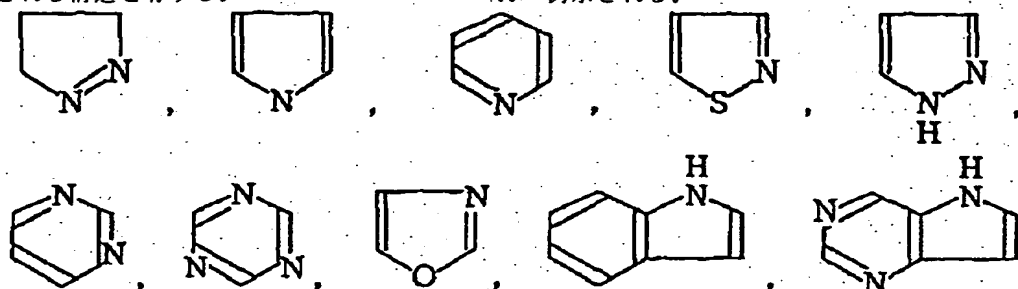
上記シリカ微粉体のうちで、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上（特に $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ ）の範囲内のものが良好な結果を与える。比磁性トナー100



（式中、 R_1 は水素、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を示し、 R_2 はアルキレン基またはフェニレン基を示し、 R_3 および R_4 は水素、アルキル基、またはアリール基を示し、 R_5 は含窒素複素環を示す）

上記式中において、アルキル基、アリール基、アルキレン基、フェニレン基は窒素原子を有するオルガノ基を有していても良いし、また帯電性を損ねない範囲で、ハロゲン等の置換基を有していても良い。上記シリコンオイルは、シリカ微粉末を基準にして1～50重量%、好ましくは5～30重量%を使用するのが良い。

本発明で用いる含窒素シランカップリング剤は、一般に下記式で示される構造を有する。



飽和複素環基としては、例えば下記のものが例示される。

16

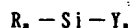
重量部に対してシリカ微粉体0.01～8重量部、好ましくは0.1～5重量部使用するのが良い。

本発明の非磁性トナーを正荷電性非磁性トナーとして用いる場合には、トナーの摩耗防止、キャリア、スリーブ表面の汚損防止のために添加するシリカ微粉体としても、負荷電性であるよりは、正荷電性シリカ微粉体を用いた方が帯電安定性を損うこともなく、好ましい。

正荷電性シリカ微粉体を得る方法としては、上述した未処理のシリカ微粉体を、側鎖に窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基を有するシリコンオイルで処理する方法、あるいは窒素含有のシランカップリング剤で処理する方法、またはこの両方で処理する方法がある。

本発明において正荷電性シリカとは、ブローオフ法で測定した時に、鉄粉キャリアーに対しプラスのトリボ電荷を有するものをいう。

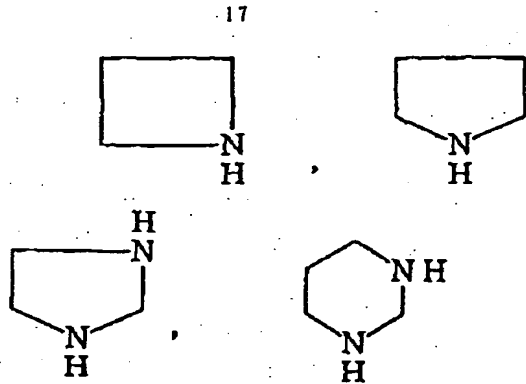
シリカ微粉体の処理に用いる、側鎖に窒素原子を有するシリコンオイルとしては、少なくとも下記式で表される部分構造を具備するシリコンオイルが使用できる。



（ R は、アルコキシ基またはハロゲンを示し、 Y はアミノ基または窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基を示し、 m および n は1～3の整数であって $m+n=4$ である。）

窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基としては、有機基を置換基として有するアミノ基、または含窒素複素環基、または含窒素複素環基を有する基が例示される。含窒素複素環基としては、不飽和複素環基または飽和複素環基があり、それぞれ公知のものが適用可能である。不飽和複素環基としては、例えば下記のものが例示される。

40

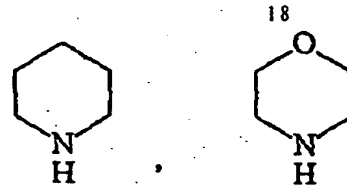


本発明に使用される複素環基としては、安定性を考慮すると五員環または六員環のものが良い。

そのような処理剤の例としてはアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルエープロピルフェニルアミン、トリメトキシシリルエープロピルベンジルアミンがある。さらに含窒素複素環としては前述の構造のものが使用でき、そのような化合物の例としては、トリメトキシシリルエープロピルピペリジン、トリメトキシシリルエープロピルモルホリン、トリメトキシシリルエープロピルイミダゾールがある。上記シランカップリング剤は、シリカ微粉末を基準にして1〜50重量%、好ましくは5〜30重量%使用するの

が良い。これらの処理された正荷電性シリカ微粉体の適用量は、正荷電性非磁性トナー100重量部に対して、0.01〜8重量部のときに効果を発揮し、特に好ましくは0.1〜5重量部添加した時に優れた安定性を有する正の帯電性を示す。添加形態については好ましい態様を述べれば、正荷電性非磁性トナー100重量部に対して、0.1〜3重量部の処理されたシリカ微粉体がトナー粒子表面に付着している状態にあるのが良い。前述した未処理のシリカ微粉体も、これと同様の適用量で用いることができる。

本発明に用いられるシリカ微粉体は、必要に応じてシランカップリング剤、疎水化の目的で有機ケイ素化合物などの処理剤で処理されていても良く、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する上記処理剤で処理される。そのような処理剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロル



シラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 β -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、および1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサンがある。これら1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。上記処理剤は、シリカ微粉末を基準にして1〜40重量%を使用するのが好ましい。しかしながら、最終処理シリカ微粉末が正荷電性を有するように留意しなければならない。

シリカ微粉末の代わりにBET比表面積50〜400 m^2/g の酸化チタン微粉末(TiO_2)を用いても良い。さらに、シリカ微粉末と酸化チタン微粉末の混合粉体を用いてもよい。

本発明において、フッ素含有重合体の微粉末(例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライドまたはテトラフルオロエチレン-ビニリデンフルオライド共重合体の微粉末)を添加することは好ましい。特に、ポリビニリデンフルオライド微粉末が流動性および研磨性の点で好ましい。トナーに対する添加量は0.01〜2.0wt%、特に0.02〜1.5wt%(さらに好ましくは、0.02〜1.0wt%)が好ましい。

特に、シリカ微粉末と上記微粉末と組み合わせた非磁性トナーにおいては、理由は明確ではないが、トナーに付着したシリカの存在状態を安定化せしめ、例えば、付着したシリカがトナーから遊離して、トナー摩耗やキヤリア、スリーブ汚損への効果が減少するようなことがなくなり、かつ、帯電安定性をさらに増大することが可能である。

着色剤としては従来より知られている染料及び/または顔料が使用可能である。例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジンイエロー等を使用することができる。その含有量として、結着樹脂100部に対して0.1〜20重量部、好ましくは0.5〜20重量部、さらにトナー像を定着したOHPフィルムの透過性を良くするためには12重量部以下が好ましく、さらに好ま

しくは0.5~9重量部が良い。

必要に応じて、その他の添加剤を使用しても良い。他の添加剤としては、ステアリン酸亜鉛の如き滑剤、あるいは酸化セリウム、炭化ケイ素の如き研磨剤あるいはコロイダルシリカ、酸化アルミニウムの如き流動性付与剤、ケーキング防止剤、あるいはカーボンブラック、酸化スズの如き導電性付与剤がある。例えば、カーボンブラック、酸化スズのごとき導電性付与剤を0.1~5wt%添加すると、スリーブ上での過度の帯電を抑え、安定した荷電状態を維持できる。平均粒径0.05~3 μ m、好ましくは0.1~1 μ mの球状微粒子樹脂粉の添加も同様の効果を得ることができ、画質の鮮鋭さを増すのに有効である。添加量は0.01~10wt%、好ましくは0.05~5wt%、さらに好ましくは0.05~2wt%が良い。非磁性トナーに対して、逆極性の球状微粒子樹脂粉が逆帯電性または弱同極性帯電であることが好ましい。

球状微粒子樹脂粉は、ビニル系重合体または共重合体から形成されていることが好ましく、特に、メタクリル酸アルキルエステル共重合体または共重合体が好ましい。

熱ロール定着時の離型性を良くする目的で低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックスの如きワックス状物質を0.5~5wt%非磁性トナーに加えることも本発明の好ましい形態の1つである。

本発明に使用し得るキャリアーとしては、例えば鉄粉、フエライト粉、ニッケル粉の如き磁性を有する粉体及びこれらの表面を樹脂で処理したもの、ガラスビーズまたは非磁性金属酸化物粒子及びこれらの表面を樹脂で処理したものがあげられる。非磁性トナー10重量部に対して、キャリアー10~1000重量部（好ましくは30~500重量部）使用するのが良い。磁性キャリアー（以下、「磁性粒子」ともいう）の粒径としては体積平均粒径4~100 μ m（好ましくは10~50 μ m）のものが小粒径非磁性トナーとのマッチングにおいて好ましい。

本発明に係る静電荷像現像用非磁性トナーを作製するにはビニル系、非ビニル系の熱可塑性樹脂、必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉砕及び厳密な分級をおこなって本発明に係るところの非磁性トナーを得ることが出来る。

本発明の二成分系現像剤は、非磁性トナーと磁性粒子を用い、二成分系の画像形成方法に用いることができる。特に、トナー担持部材に対向して磁性粒子拘束部材を設け、該保持部材表面の移動方法に関し、磁性粒子拘束部材の上流に磁石の如き磁界発生手段の磁気力によ

て磁性粒子の磁気ブラシを形成し、磁性粒子拘束部材によって磁気ブラシを拘束し、非磁性トナーの薄層をトナー保持部材上に形成し、交番電界を印加することによって潜在保持体表面に非磁性トナーを現像する画像形成方法に好ましい。

この現像方法を第1図及び第2図を参照しながら説明する。第1図において、3は潜像保持部材、21は現像剤供給容器、22は非磁性スリーブ、23は固定磁石、24は磁性又は非磁性ブレード、26は磁性粒子循環域限定部材、27は磁性粒子、28は非磁性現像剤、28は現像剤捕集容器部、30は飛散防止部材、31は磁性部材、32は現像領域、34はバイアス電源を示す。スリーブ22はb方向に回転し、それに伴い磁性粒子27はc方向に循環する。それによってスリーブ面と磁性粒子層との接触・摺擦が起こりスリーブ面上に非磁性現像剤層が形成される。磁性粒子はc方向に循環しつつも、その一部が磁性又は非磁性ブレード24とスリーブ22との間隙によって所定量に規制され、非磁性現像剤層上に塗布される。非磁性トナー（疎水性シリカの如き外添剤が外添されているものも包含している）は、スリーブ表面と磁性粒子表面との両方に塗布される構成となり、実質的にスリーブ表面積を増大したのと同等の効果が示される。

現像領域32においては、固定磁石23の磁極の1つを潜像面に対向させることにより明確な現像磁極を形成し、交番電界によってスリーブ上及び磁性粒子上からトナー粒子を飛翔現像させる。

第2図を参照しながら、現像現象をより具体的に説明する。静電潜像は負電荷（画像暗部）によって構成されているので、静電潜像による電界は矢印aで示す方向である。交互電界による電界の方向は交互に変化するが、スリーブ22側に正成分が印加されている位相では、これによる電界の方向は潜像による電界の方向と一致している。この時に電界によって穂51に注入される電荷の量は最大となり、したがって、穂51は図示のごとく最大起立状態となって、長い穂は感光ドラム1表面に伸びる。

一方、スリーブ22および磁性粒子27の表面上のトナー28は前述のごとく正極性に帯電しているので、この空間に形成されている電界によって感光ドラム1に転移する。このときに穂51は粗の状態で起立しているので、スリーブ22表面は露出しており、トナー28はスリーブ22表面および穂51の表面の両方から離脱する。加えて、穂51にはトナー28と同極性の電荷が存在するため、穂51表面上のトナー28は電氣的反発力によってさらに移動し易い。

交互電圧成分の負の成分がスリーブ22に印加される位相では、交互電圧による電界（矢印b）は静電潜像による電界（矢印a）と逆方向である。したがってこの空間部での電界は逆方向に強くなり、電荷の注入量は相対的に少なくなり、穂51は電荷注入量に応じて縮んだ接触状態となる。

21

一方、感光ドラム 1 上のトナー 28 は前述のごとく正極性に帯電しているため、この空間に形成されている電界によってスリーブ 22 あるいは磁性粒子 27 に逆転移する。このようにしてトナー 28 は感光ドラム 1 とスリーブ 22 表面あるいはトナー 28 表面との間を往復運動し、感光ドラム 1 およびスリーブ 22 の回転によって、これらの間の空間が広がるにつれて、電界が弱くなるとともに現像が完了する。

穂 51 にはトナー 28 との摩擦帯電電荷もしくは鏡映電荷、感光ドラム 1 上の静電潜像電荷および感光ドラム 1 とスリーブ 22 との間の交互電界によって注入される電荷が存在するが、その状態は磁性粒子 27 の材質その他によって決定される電荷の充放電時定数によって変化する。

以上のごとく、磁性粒子 27 の穂 51 は上述の交互電界によって微小なしかし激しい振動状態となる。

現像後、磁性粒子及び未現像トナー粒子はスリーブの回転と共に現像剤容器内に回収される。

スリーブ 22 は紙筒や合成樹脂の円筒でもよいが、これら円筒の表面を導電処理するか、アルミニウム、真ちゆう・ステンレス鋼の如き導電体で構成すると現像電極ローラーとして用いることができる。

本発明の非磁性トナーを一成分系現像剤として使用する場合は、円筒スリーブの如きトナー担持体から感光体の如き潜像担持体へトナーを飛翔させながら潜像を現像する画像形成方法に適用するのが好ましい。非磁性トナーは塗布部材によってスリーブに薄層塗布され、このとき主にスリーブ表面との接触によってトリボ電荷が付与され、スリーブ表面上に薄層状に塗布される。非磁性トナーの薄層の層厚は現像領域における感光体とスリーブとの間隙よりも薄く形成される。感光体上の潜像の現像の際には、感光体とスリーブとの間に交互電界を印加しながらトリボ電荷を有する非磁性トナーをスリーブから感光体へ飛翔させるのが良い。

交互電界としては、パルス電界、交流バイアスまたは交流と直流バイアスが相乗されたものが例示される。

第 6 図に本発明の一成分系非磁性トナーの現像剤を用いた静電潜像現像法及び現像装置の実施態様の一例を示す。図中 101 は円筒状の潜像保持部材（以下、「静電像保持体」ともいう）であり、例えば公知の電写真法であるカールソン法又は NP 法によってこれに静電潜像を形成

22

せしめて、トナー供給手段であるホツパー 103 内の絶縁性非磁性トナー 105 をトナー担持体 102 上にトナー層の層厚を規制して塗布する塗布手段 104 により塗布されたトナー 105 で現像する。トナー担持体 102 は円筒状のステンレス製からなる現像ローラーである。この現像ローラーの材質としてアルミニウムを用いても良いし、他の金属でも良い。金属ローラーの上にトナーをより所望の極性に摩擦帯電させるため樹脂を被覆したものも用いてもよい。さらにこの現像ローラーは導電性の非金属材料からできていてもよい。このトナー担持体 102 の両端には図示されていないが、その軸に高密度ポリエチレンからなるスペーサ・コロが入れている。このスペーサ・コロを静電像保持体 101 の両端につき当てて現像器を固定することにより、静電像保持体 101 とトナー担持体 102 との間隙をトナー担持体 102 上に塗布されたトナー層の厚み以上に設定し保持する。この間隔は例えば $100\mu\sim 500\mu$ 、好ましくは $150\mu\sim 300\mu$ である。この間隔が大きすぎると静電像保持体 101 上の静電潜像が、トナー担持体 102 上に塗布された非磁性トナーに及ぼす静電力は弱くなり、画質は低下し、特に細線の現像による可視化は困難となる。この間隔が狭すぎるとトナー担持体 102 上に塗布されたトナーがトナー担持体 102 と静電像保持体 101 との間で圧縮され凝集されてしまう危険性が大となる。106 は現像バイアス電源であり、トナー担持体 102 と静電保持体 101 の間に電圧を印加できるようにしてある。この現像バイアス電圧は特公昭 58-32375 号に記載した如き現像バイアス電圧である。

本発明において、細線再現性は次に示すような方法によって測定を行った。直径 5mm の画像濃度 0.3（ハーフトーン）のオリジナル画像が、0.3～0.5 の画像濃度のコピー画像が得られる複写条件で、正確に幅 $100\mu\text{m}$ とした細線のオリジナル原稿を、コピーした画像を測定用サンプルとし、測定装置として、ルーゼツクス 450 粒子アナライザーを用いて、拡大したモニター画像から、インジケーターによって線幅の測定を行う。このとき、線幅の測定位置はトナーの細線画像の幅方向に凹凸があるため、凹凸の平均的線幅をもって測定点とする。これにより、細線再現性の値（％）は、下記式によって算出する。

測定より求めた複写画像の線幅

オリジナルの線幅 ($100\mu\text{m}$)

$\times 100$

本発明において、解像力の測定は次の方法によって行った。線幅および間隔の等しい 5 本の細線よりなるパターンで、 1mm の間に 2.8, 3.2, 3.6, 4.0, 4.5, 5.0, 5.6, 6.3, 7.1 または 8.0 本あるように描かれているオリジナル画像をつくる。この 10 種類の線画像を有するオリジナル原稿を適正なる複写条件でコピーした画像を、拡大鏡にて観

察し、細線間が明確に分離している画像の本数（本/ $a\mu\text{m}$ ）をもって解像力の値とする。

この数字が大きいほど、解像力が高いことを示す。

以下本発明を実施例により具体的に説明する。以下の配合における部数はすべて重量部である。

実施例 1

スチレン／アクリル酸ブチル／ジビニルベンゼン共重合体

100重量部

(共重合重量比80／19.5／0.5、重量平均分子量32万)

ニグロシン (個数平均粒径約3 μm)

3重量部

低分子量プロピレン－エチレン共重合体

4重量部

カーボンブラック

5重量部

上記材料をブレンダーでよく混合した後、150℃に設定した2軸混練押出機にて混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルにて粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られた微粉碎物を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置 (日鉄鉱業社製エルボジェット分級機) で超微粉および粗粉を同時に厳密に分級除去して体積平均粒径7.7 μmの黑色微粉体 (非磁性トナー) を得た。得られた非磁性トナーは、外部磁場5000エルステッドにおいて飽和磁化は0emu/gであった。

得られた正帯電性の黑色微粉体である非磁性トナーを前述の如く100 μmのアパチャーを具備するコールターカウンタIA II型を用いて測定したデータを下記第1表に示す。

第 1 表

サイズ (μm)	個数	個数%(N)		体積%(V)	
		分布	累積	分布	累積
2.00～2.52	1581	1.5	1.5	0.0	0.0
2.52～3.17	4125	3.8	5.3	0.0	0.0
3.17～4.00	9117	8.4	13.6	1.5	1.5
4.00～5.04	18908	17.4	31.0	6.7	8.2
5.04～6.35	25970	23.9	54.9	16.9	25.1
6.35～8.00	28560	26.3	81.2	33.3	58.4
8.00～10.08	17300	15.9	97.1	31.5	89.9
10.08～12.70	3000	2.8	99.9	9.6	99.5
12.70～16.00	101	0.1	100.0	0.5	100.0
16.00～20.20	0	0.0	100.0	0.0	100.0
20.20～25.40	0	0.0	100.0	0.0	100.0
25.40～32.00	0	0.0	100.0	0.0	100.0
32.00～40.30	0	0.0	100.0	0.0	100.0
40.30～50.80	0	0.0	100.0	0.0	100.0

参考のために、多分割分級機を用いての分級工程を第3図に模式的に示し、該多分割分級機の断面斜視図 (立体図) を第4図に示した。

得られた黑色微粉体の非磁性トナー100重量部に正荷電性疎水性乾式シリカ (BET比表面積200m²/g) 0.5重量部を加え、ヘンシエルミキサーで混合し、さらにこの非

磁性トナー外添品10部と、フエライトキャリア (体積平均粒径40 μm) 90部を混合して、正帯電性の二成分非磁性現像剤とした。

この非磁性トナーの粒度分布および諸特性は第3表に示すとおりである。

調製した二成分現像剤を添付図面の第1図に示す現像装置に投入して、現像試験を実施した。第1図を参照しながら現像条件を説明する。

感光体ドラム3は矢印a方向に100mm/秒の周速で回転する。22は矢印b方向に150mm/秒の周速で回転する外径20mm、厚さ0.8mmのステンレス製のスリーブでその表面は球型ガラスビーズによってブラスト加工を施した。

一方、回転するスリーブ22内にはフエライト焼結タイプの磁石23を固定して磁極配置は第1図の如くし、表面磁束密度の最大値は約980ガウスとした。非磁性ブレード24は1.2mm厚の非磁性ステンレスを用いた。ブレードスリーブ間隙は400 μmとした。

このスリーブ22に対向する積層型の有機光導体 (OPC) ドラム3の表面には、静電潜像として、暗部-600Vで明部-150Vの電荷模様とし、スリーブ表面との距離を350 μmに設定した。

そして、上記スリーブに対し電源34により周波数1800 Hz、ピーク対ピーク値が1300Vで中心値が-200Vの電圧を印加して、ノーマル現像を行った。トナー像は、負電荷のコロナ転写器で普通紙へ転写し、熱圧ローラ定着器で定着した。画出しテストを10000回連続しておこない、10000枚のトナー画像を生成した。結果を第4表に示す。

第4表から明らかなように、文字のライン部および大面積部も共に高画像濃度で、細線再現性、解像性も本発明の非磁性トナーは優れており、10000枚画出し後も、初めの画質の良さを維持していた。バーコピーコストも小さく、経済性にもすぐれたものであった。

本実施例で用いた多分割分級機および該分級機による分級工程について第3図および第4図を参照しながら説明する。多分割分級機51は、第3図および第4図において、側壁は72,74で示される形状を有し、下部壁は75で示される形状を有し、側壁73と下部壁75には夫々ナイフエッジ型の分級エッジ67,68を具備し、この分級エッジ67,68により、分級ゾーンは3分画されている。側壁72下

の部分に分級室に開口する原料供給ノズル66を設け、該ノズルの底部接線の延長方向に対して下方に折り曲げて長楕円弧を描いたコアンダブロック76を設ける。分級室上部壁77は、分級室下部方向にナイフエッジ型の人気エッジ69を具備し、更に分級室上部には分級室に開口する入気管64, 65を設けてある。入気管64, 65にはダンパの如き第1, 第2気体導入調節手段70, 71および静圧計78, 79を設けてある。分級室底面にはそれぞれの分画域に対応させて、室内に開口する排出口を有する排出管61, 62, 63を設けてある。分級粉は供給ノズル66から分級領域に減圧導入され、コアンダ効果によりコアンダブロック76のコアンダ効果による作用と、その際流入する高速エアの作用とにより湾曲線80を描いて移動し、粗粉61、所定の体積平均粒径および粒度分布を有する黒色微粉体62および超微粉63に分級された。

実施例 2

実施例 1 で使用したトナーの代わりに、微粉砕分級条件をコントロールすることによって第 3 表に示すような諸特性にしたトナーを用いる以外は、実施例 1 と同様に

架橋ポリエステル樹脂 (Mw5 万, Tg60℃)

3, 5- ジ-tert- ブチルサリチル酸金属塩

低分子量プロピレン-エチレン共重合体

カーボンブラック

100 重量部

1 重量部

3 重量部

5 重量部

上記材料を用いて、実施例 1 と同様に、黒色微粉体を得た。この黒色微粉体100重量部に負帯電性の疎水性シリカ微粉末 (BET比表面積130m²/g) 0.3重量部を加え、ヘンシエルミキサーで混合して負帯電性の非磁性トナー外添品を調製した。

この黒色微粉体の粒度分布等は第 3 表に示す通りであった。

この非磁性トナー外添品10部と、フエライトキラリア (体積平均粒系35μm) 90部を混合して、二成分系現像剤とした。

この二成分磁性現像剤を正荷電性の静電荷像を形成するアモルファスシリコン感光ドラムを具備する二成分系現像剤を使用できるように現像器を改造したキャノン製複写機NP7550に適用して、ノーマル現像による10000枚の画出しテストを行った。

第 4 表に示すように、安定した鮮明な高画質の画像を得ることができた。

比較例 1

実施例 1 で使用した固定壁型風力分級機と多分割分級機との組合せを用いずに固定壁型風力分級機 2 台を用いて分級する他は、実施例 1 と同様に第 2 表に示す黒色微粉体を調製した。比較例 1 の黒色微粉体である非磁性トナーは、5 μm の粒径を有する磁性トナー粒子の個

して、評価を行った。

第 4 表に示すように、安定した鮮明な高画質の画像を与えることができた。

実施例 3

実施例 1 で使用したトナーの代わりに、第 3 表に示す諸特性を示すようなトナーを用いる以外は、実施例 1 と同様に、評価を行った。

第 4 表に示すように、安定した鮮明な高画質の画像を与えることができた。

実施例 4

実施例 1 の黒色微粉体 (非磁性トナー) 100重量部に、正荷電性疎水性乾式シリカ0.5重量部、ポリフッ化ビニリデン微粉末 (平均一次粒径約0.3μm, 平均分子量30万) 0.3重量部を加え、ヘンシエルミキサーで混合して非磁性トナー外添品とし、実施例 1 と同様に二成分系現像剤を得て評価を行った。第 4 表に示すように、画像濃度、画質の安定性共にさらに優れた画像を与えることができた。

実施例 5

数%が本発明で規定する範囲よりも少なく、体積平均粒径が本発明で規定する範囲よりも大きく、5 μm以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の個数% (N) / 体積% (V) の値も大きくて、本発明が規定している条件を満足していない。得られた非磁性トナーの粒度分布を第 2 表に示す。

第 2 表

サイズ (μm)	個数	個数%(N)		体積%(V)	
		分布	累積	分布	累積
2.00~2.52	437	1.3	1.3	0.0	0.0
2.52~3.17	507	1.5	2.8	0.0	0.0
3.17~4.00	613	1.8	4.6	0.0	0.0
4.00~5.04	1308	3.8	8.4	0.5	0.5
5.04~6.35	3658	10.8	19.2	2.6	3.1
6.35~8.00	6750	19.9	39.1	8.7	11.8
8.00~10.08	8628	25.4	64.5	17.6	29.4
10.08~12.70	7474	22.0	86.4	29.2	58.6
12.70~16.00	3812	11.2	97.7	29.1	87.7
16.00~20.20	698	2.1	99.7	9.8	97.5
20.20~25.40	82	0.2	100.0	2.1	99.6

サイズ (μm)	個数	個数%(N)		体積%(V)	
		分布	累積	分布	累積
25.40~32.00	11	0.0	100.0	0.4	100.0
32.00~40.30	1	0.0	100.0	0.0	100.0
40.30~50.80	1	0.0	100.0	0.0	100.0

実施例 1 と同様にして、黒色微粉体 100 重量部に正荷電性疎水性乾式シリカ 0.5 重量部を混合して非磁性トナー外添品を調製した。

この非磁性トナー外添品 10 部と、フエライトキヤリア (体積平均粒径 $40\mu\text{m}$) 90 部を混合して、二成分系現像剤とし、実施例 1 同様な条件で画出しテストを行った。

得られたトナー画像は感光体上に形成された潜像からのトナー粒子のはみ出しが多く、シャープネスに欠けており、細線再現性は 145% と実施例 1 と比較して悪く、解像性も 4.0 本であった。さらに、10000 枚画出し後では、ベータ黒濃度の低下、細線再現性、解像性の悪化が見られた。トナー消費量も多かった。結果を第 4 表に示す。

比較例 2

実施例 1 で使用した非磁性トナーの代わりに第 3 表に示したようなトナーを用いる以外は、実施例 1 と同様にして評価を行った。

細線はところどころに、トナー粒子の凝集体に起因すると思われる汚れを生じ、解像性も 3.6 本/mm であり、ラインおよび画像エッジ部の濃度に対して、ベータ黒および画像の内側の濃度が低く、中ぬけ気味であった。斑点状のカブリ汚れも生じた。コピーをくり返すことによって

第

画質はさらに悪化した。

比較例 3

実施例 1 で使用した非磁性トナーの代わりに、第 3 表に示した非磁性トナーを用いる以外は、実施例 1 と同様にして評価を行った。

ドラム上の現像では、若干の乱れはあるが、比較的、良い画質を有していた。しかしながら、転写において著しく乱れ、転写不良をとまって、濃度の低下を生じた。特に、コピーをくりかえすと、不良なトナー粒子が現像機中に残留・蓄積するため、濃度低下、画質不良はさらに悪化した。

比較例 4

実施例 1 で使用した非磁性トナーの代わりに、第 3 表に示した非磁性トナーを用いる以外は、実施例 1 と同様にして評価を行った。

画像濃度が低く、画像エッジ部へのトナーののりが悪いため、輪郭が不鮮明で、シャープネスに欠けた画像であった。解像性、階調性も劣っていた。

くりかえしコピーをすることで、シャープネス、細線

20 再現性、解像性はさらに悪化した。

比較例 5

実施例 1 で使用した非磁性トナーの代わりに、第 3 表に示した非磁性トナーを用いる以外は実施例 1 と同様にして評価を行った。

この結果、画像濃度、解像性、細線再現性共に劣ったものであった。画像エッジ部のシャープネスに欠けており、細線はとぎれており、不明瞭であった。

3

表

	トナーの粒度分布					
	$\leq 5\mu\text{m}$ の粒子 個数%(N)	$\geq 16\mu\text{m}$ の粒子 体積%	8~12.7 μm の粒子 個数%	体積平均径 (μm)	$\leq 5\mu\text{m}$ の粒子の 個数%/体積%(N/V)	k
実施例 1	31	0.0	19	7.7	3.8	5.0
2	21	0.5	20	8.6	4.8	5.6
3	48	0.2	13	6.8	3.2	5.1
4	31	0.0	19	7.7	3.8	5.0
5	43	0.5	10	7.4	4.5	6.2
比較例 1	8.4	12.3	47	12.3	16.8	17.1
2	64	0.1	5	6.2	1.4	4.0
3	27	4	15	7.6	6.4	7.5
4	41	0.3	7	6.7	2.1	3.7
5	14	0.2	51	9.9	2.9	3.5

29

30

第 4 表

	初 期				10000 枚 画 出 し 後				トナー消費量 g/枚
	Dmax ^{6φ}	Dmaxベタ黒	細線再現性	解像性 本/mm	Dmax ^{5φ}	Dmaxベタ黒	細線再現性	解像性 本/mm	
実施例 1	1.30	1.30	104%	6.3	1.33	1.33	105%	6.3	0.023
実施例 2	1.31	1.29	103%	6.3	1.32	1.32	103%	6.3	0.021
実施例 3	1.29	1.27	106%	6.3	1.30	1.28	108%	5.6	0.022
実施例 4	1.32	1.32	104%	6.3	1.35	1.34	102%	6.3	0.022
実施例 5	1.33	1.32	104%	7.1	1.36	1.36	101%	7.1	0.023
比較例 1	1.28	1.27	125%	4.5	1.28	1.22	145%	4.0	0.045
比較例 2	1.27	1.19	130%	4.5	1.25	1.10	150%	3.6	0.039
比較例 3	1.22	1.20	110%	5.6	1.18	1.05	135%	4.0	0.032
比較例 4	1.21	1.18	115%	4.0	1.20	1.15	130%	4.0	0.031
比較例 5	1.16	1.15	135%	4.0	1.13	1.03	150%	3.6	0.036

31	スチレン／アクリル酸ブチル／ジビニルベンゼン共重合体	32	100重量部
	(共重合重量比 80／19.5／0.5、重量平均分子量 32 万)		
	ニグロシン (個数平均粒径約 3 μ m)		2重量部
	低分子量プロピレン－エチレン共重合体		3重量部
	カーボンブラック		4重量部

上記材料をブレンダーでよく混合した後、150℃に設定した2軸混練押出機にて混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルにて粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置 (日鉄鉱業社製エルボジェット分級機) で超微粉および粗粉を同時に厳密に分級除去して体積平均粒径 7.6 μ m の黑色微粉体 (非磁性トナー) を得た。

得られた正帯電性の黑色微粉体である非磁性トナーを前述の如く 100 μ のアパチャーを具備するコールターカウンタ IA II 型を用いて測定したデータを下記第 5 表に示す。

第 5 表

サイズ (μ m)	個数	個数%(N)		体積%(V)	
		分布	累積	分布	累積
2.00~2.52	3693	2.5	2.5	0.0	0.0
2.52~3.17	7394	4.9	7.4	0.4	0.4
3.17~4.00	14758	9.8	17.2	1.9	2.3
4.00~5.04	27788	18.5	35.7	7.4	9.7
5.04~6.35	35956	23.9	59.6	17.9	27.6
6.35~8.00	36389	24.2	83.8	33.3	60.9
8.00~10.08	20707	13.8	97.6	29.8	90.8
10.08~12.70	3418	2.3	99.9	8.6	99.4
12.70~16.00	139	0.1	100.0	0.6	100.0
16.00~20.20	7	0.0	100.0	0.0	100.0
20.20~25.40	5	0.0	100.0	0.0	100.0
25.40~32.00	3	0.0	100.0	0.0	100.0
32.00~40.30	0	0.0	100.0	0.0	100.0
40.30~50.80	0	0.0	100.0	0.0	100.0

参考のために、多分割分級機を用いての分級工程を第 3 図に模式的に示し、該多分割分級機の断面斜視図 (立体図) を第 4 図に示した。

得られた黑色微粉体 100 重量部に正荷電性疎水性乾式シリカ (BET 比表面積 200 m^2/g) 0.6 重量部を加え、ヘンシエルミキサーで混合して非磁性トナー外添品を有する正帯電性の一成分非磁性現像剤とした。

この非磁性トナーの粒度分布および諸特性は第 6 表に

示すとおりであった。

調製した一成分非磁性トナー外添品を添付図面の第 6 図に示す現像装置に投入して、現像試験を実施した。第 6 図を参照しながら現像条件を説明する。

一成分現像剤 105 は、矢印 107 の方向に回転するステンレス製円筒スリーブ 102 表面上に塗布部材 104 によって薄層に塗布した。矢印 107 の方向に回転する負荷電性潜像を有する有機光導電性層を具備する感光ドラム 101 とスリーブ 102 の最近接距離は約 250 μ m に設定した。感光ドラム 101 とスリーブ 102 との間で、交流バイアスと直流バイアスを相乗した 2000 Hz / 1300 Vpp のバイアスを印加した。スリーブ 102 上の一成分現像剤層の単位面積当りの電荷量は $7.0 \times 10^{-1} \mu c/cm^2$ 、単位面積当りの塗布量は 0.60 mg/cm²、トナー層厚は 25 μ m であった。

感光ドラム 101 に形成された負荷電性潜像を正荷電性のトリボ電荷を有する一成分現像剤 105 を飛翔させてノーマル現像をおこなった。画出しテストを 10000 回連続しておこない、10000 枚のトナー画像を生成した。結果を第 7 表に示す。

第 7 表から明らかなように、文字等のライン部および大面積部も共に高画像濃度で、細線再現性、解像性も本発明の非磁性トナーは優れており、10000 枚画出し後も、初めの画質の良さを維持していた。バーコピーコストも小さく、経済性にもすぐれたものであった。

実施例 7

実施例 6 で使用したトナーの代わりに、微粉碎分級条件をコントロールすることによって第 6 表に示すような諸特性にしたトナーを用いる以外は、実施例 6 と同様にして、評価を行った。

第 7 表に示すように、安定した鮮明な高画質の画像を与えることができた。

実施例 8

実施例 6 で使用したトナーの代わりに、第 6 表に示す粒度分布を示すような黑色微粉体 (非磁性トナー) 100 重量部に正荷電性疎水性シリカ 0.6 重量部、酸化スズ微粉末 (粒径約 0.4 μ m) 0.5 重量部を加え、ヘンシエルミキサーで混合して得た一成分系非磁性現像剤を用いる以外は、実施例 6 と同様にして、評価を行った。

第 7 表に示すように、安定した鮮明な高画質の画像を与えることができた。

実施例 9

実施例 6 の黒色微粉体 (非磁性トナー) 100 重量部に、正荷電性疎水性乾式シリカ 0.6 重量部、ポリフッ化ビニリデン微粉末 (平均一次粒径約 $0.3 \mu\text{m}$ 、平均重量分子量 30 万) 0.2 重量部を加え、ヘンシエルミキサーで混

架橋ポリエステル樹脂 ($M_w 5$ 万, $T_g 60^\circ\text{C}$)

3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸金属塩

低分子量プロピレン-エチレン共重合体

カーボンブラック

合して一成分現像剤とし、実施例 6 と同様にして評価を行った。第 7 表に示すように、画像濃度、画質の安定性共にさらに優れた画像をえることができた。

実施例 10

100 重量部

1 重量部

3 重量部

3 重量部

上記材料を用いて、実施例 6 と同様にして、黒色微粉体を得た。この黒色微粉体 (非磁性トナー) 100 重量部に負荷電性の疎水性シリカ微粉末 (BET 比表面積 $130 \text{m}^2/\text{g}$) 0.3 重量部および、n-ブチルアクリレート/メチルメタクリレート共重合体よりなる平均粒径約 $0.3 \mu\text{m}$ の球状微粒子 0.5 重量部を加え、ヘンシエルミキサーで混合して負荷電性の一成分非磁性現像剤を調製した。

この黒色微粉体 (非磁性トナー) の粒度分布は第 6 表に示す通りであった。

この一成分非磁性現像剤を正荷電性の静電荷像を形成するアモルファスシリコン感光ドラムを具備する NP7550 (キヤノン社製) に適用して、10000 枚の画出しテストを行った。

第 7 表に示すように、安定した鮮明な高画質の画像を得ることができた。

実施例 11

実施例 6 で調製した正荷電性の一成分非磁性現像剤を用いて、アモルファスシリコン感光ドラムを具備するデジタル式複写機 NP9330 (キヤノン社製) に適用して、正荷電性の静電荷像を反転現像方式を適用して 10000 枚の画出しテストを行った。第 7 表に示すように、細線再現性、解像性は非常に優れており、階調性の高い鮮明な画像であった。

比較例 6

実施例 6 で使用した固定壁型風力分級機と多分割分級機との組合せを用いずに固定壁型風力分級機 2 台を用いて分級する他は、実施例 6 と同様にして第 6 表に示す黒色微粉体 (非磁性トナー) を調製した。比較例 6 の黒色微粉体である非磁性トナーは、 $5 \mu\text{m}$ の粒径を有する磁性トナー粒子の個数 % が本発明で規定する範囲よりも少なく、体積平均粒径が本発明で規定する範囲よりも大きく、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有する非磁性トナー粒子の個数 % (N) / 体積 % (V) の値も大きくて、本発明が規定している条件を満足していない。

実施例 6 と同様にして、黒色微粉体 100 重量部に正荷電性疎水性乾式シリカ 0.5 重量部を混合して一成分非磁性現像剤を調製し、実施例 6 と同様な条件で画出しテス

トを行った。

スリーブ上の非磁性トナーの単位面積当りの電荷量は $9.0 \times 10^{-3} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、単位面積当りの塗布量は $1.1 \text{mg}/\text{cm}^2$ 、トナー層厚は約 $65 \mu\text{m}$ であった。

得られたトナー画像は感光体上に形成された潜像からのトナー粒子のはみ出しが多く、細線再現性は 145 % と実施例 6 と比較して悪く、解像性も 3.6 本であった。さらに、10000 枚画出し後では、ベタ黒濃度の低下、細線再現性、解像性の悪化が見られ、画出しを続けるに従って、塗布部材およびスリーブヘトナーの付着が見られた。トナー消費量も多かった。結果を第 7 表に示す。

比較例 7

実施例 6 で使用した非磁性トナーの代わりに第 6 表に示したようなトナーを用いる以外は、実施例 6 と同様にして評価を行った。

細線はところどころに、トナー粒子の凝集体に起因すると思われる汚れを生じ、解像性も 3.6 本/mm であり、ラインおよび画像エッジ部の濃度に対して、ベタ黒および画像の内側の濃度が低く、中ぬけ気味であった。斑点状のカブリ汚れも生じた。コピーをくり返すことによって画質はさらに悪化した。

比較例 8

実施例 6 で使用した非磁性トナーの代わりに、第 6 表に示した非磁性トナーを用いる以外は、実施例 6 と同様にして評価を行った。

ドラム上の現像では、若干の乱れはあるが、比較的、良い画質を有してた。しかしながら、転写において著しく乱れ、転写不良をともなって、濃度の低下を生じた。特に、コピーをくりかえすと、不良なトナー粒子が現像機中に残留・蓄積するため、濃度低下、画質不良はさらに悪化した。

比較例 9

実施例 6 で使用した非磁性トナーの代わりに、第 6 表に示した非磁性トナーを用いる以外は、実施例 6 と同様にして評価を行った。

画同濃度が低く、画像エッジ部へのトナーののりが悪いため、輪郭が不鮮明で、シャープネスに欠けた画像で

あった。解像性、階調性も劣っていた。

くりかえしコピーをすることで、シャープネス、細線再現性、解像性はさらに悪化した。

比較例10

実施例6で使用した非磁性トナーの代わりに、第6表

第

に示した非磁性トナーを用いる以外は実施例6と同様にして評価を行った。

この結果、画像濃度、解像性、細線再現性共に劣ったものであった。画像エッジ部のシャープネスに欠けており、細線はとぎれており、不明瞭であった。

6

表

	トナーの粒度分布					
	$\leq 5\mu$ の粒子 個数% (N)	$\geq 16\mu$ の粒子 体積%	8~12.7 μ の粒子 個数%	体積平均径 (μ m)	$\leq 5\mu$ の粒子の 個数%/体積% (N/V)	k
実施例 6	36	0.6	16	7.6	3.7	5.1
7	21	0.4	22	8.8	4.8	5.6
8	54	0.1	12	6.5	2.8	5.0
9	36	0.6	16	7.6	3.7	5.1
10	43	0.5	10	7.4	4.5	6.2
11	36	0.6	16	7.6	3.7	5.1
比較例 6	9.0	4.1	50	12.3	13.5	13.9
7	68	0.1	5	6.0	1.5	4.2
8	27	4	15	7.6	6.4	7.5
9	41	0.3	7	6.7	2.1	3.7
10	14	0.2	51	9.9	2.9	3.5

第 7 表

	初 め				10000枚面出し後				トナー消費量 g/枚
	Dmax ^{6φ}	Dmaxベタ黒	細線再現性	解像性 本/mm	Dmax ^{6φ}	Dmaxベタ黒	細線再現性	解像性 本/mm	
実施例 6	1.33	1.32	105%	6.3	1.33	1.33	105%	6.3	0.023
実施例 7	1.32	1.30	105%	6.3	1.32	1.31	105%	6.3	0.022
実施例 8	1.28	1.27	107%	6.3	1.31	1.30	105%	6.3	0.021
実施例 9	1.35	1.33	102%	6.3	1.38	1.38	102%	7.1	0.023
実施例 10	1.33	1.32	102%	6.3	1.35	1.33	102%	6.3	0.020
実施例 11	1.35	1.32	102%	7.1	1.35	1.32	102%	7.1	0.022
比較例 6	1.25	1.20	145%	3.6	1.20	1.15	160%	3.2	0.050
比較例 7	1.25	1.16	150%	3.6	1.23	1.10	160%	3.2	0.040
比較例 8	1.20	1.18	120%	4.0	1.20	1.08	140%	3.6	0.036
比較例 9	1.15	1.12	130%	3.2	1.18	1.05	150%	3.2	0.030
比較例 10	1.12	0.98	140%	3.2	1.10	0.95	160%	3.2	0.035

ポリエステル樹脂

(プロポキシ化ビスフェノール・フマル酸縮合重合体)

着色剤 (C.I.ピグメントイエロー17)

負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸クロム錯体)

100重量部

3.5重量部

4重量部

上記の各処方量を充分ヘンシエルミキサーにより予備混合を行い、3本ロールミルで少なくとも2回以上溶融混練し、冷却後カッターミルにて粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置 (日鉄鉱業社製エルボジェット分級機) で超微粉および粗粉を同時に厳密に分級除去して体積平均粒径 $7.9 \mu\text{m}$ のイエロー微粉体 (非磁性トナー) を得た。次いで、該イエロー微粉体100重量部にヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカを0.5重量部外添混合し、イエロートナー外添品 (非磁性カラートナー) とした。この非磁性トナーの粒度分布を第8表に示す。

この非磁性カラートナー外添品 (組成物) 9重量部にに対しビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン共重合体 (共重号重量比8:2) とスチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル-メタクリル酸メチル (共重号重量比45:20:35) を50:50の重量比率で約0.5重量%コーティングした、磁性Cu-Zn-Fe系フエライトキャリア (平均粒径 $48 \mu\text{m}$; 250メツシユバス, 350メツシユオン79重量%; 真密度 4.5g/cm^3) を総量100重量部になるように混合して、二成分系現像剤とした。

この二成分系現像剤をOPC感光ドラムを有したカラーレーザー複写機PIXEL (キヤノン製) を用いて単色モードで反転現像をおこない、2000枚の画出しテストを行った。結果を第9表に示す。

第9表から明らかなように、文字等のライン部および大面積部も共に高い画像濃度で、解像性も本発明の比磁性トナーは優れており、2000枚画出し後も、初めの画質の良さを維持していた。パーコピーコストも小さく、経済性にもすぐれたものであった。

特に、ベタ画像内部とエッジ部のトナー粒子ののりに差がなく、しかも、ベタ画像内部内のトナー粒子ののりが均一であり、光沢性の優れた画像が得られた。光沢度の測定は次の様にして行った。VG-10型光沢度計 (日本電色製) を用い、得られたベタ画像を試料画像とした。測定としては、まず定電圧装置により6Vにセットし、投光角度、受光角度をそれぞれ 60° に合わせた。

0点調整及び標準板を用い、標準設定の後に試料台の上に前記試料画像を置き、さらに白色紙を3枚上に重ね測定を行い、標示部に示される数値を%単位で読みとった。この時S/S10切替SWはSに合わせ、角度、感度切替

SWは45-60に合わせた。

10 実施例14

イエロー用着色剤のC.I.ピグメントイエロー17の3.5重量部をマゼンタ用着色剤のC.I.ソルベントレッド52の1.0重量部とC.I.ソルベントレッド49の0.9重量部に変えた以外は実施例13と同様にして、第8表に示す粒度分布を有するマゼンタトナー (非磁性カラートナー) を得た。

このマゼンタトナーを実施例13と同様にして用い、実施例13と同様にして評価を行った。

第9表に示すように、安定した鮮明で光沢性の優れた高画質のマゼンタ画像を得ることができた。

実施例15

イエロー用着色剤のC.I.ピグメントイエロー17の3.5重量部をシアン用着色剤のC.I.ピグメントブルー15の5.0重量部に変えた以外は実施例13と同様にして、第8表に示す粒度分布を有するシアントナー (非磁性カラートナー) を得た。

このシアントナーを実施例13と同様にして用い、実施例13と同様にして評価を行った。

第9表に示すように、安定した鮮明で光沢性の優れた高画質のシアン画像を得ることができた。

実施例16

イエロー用着色剤のかわりに、黒色用着色剤としてC.I.ピグメントイエロー17の1.2重量部と、C.I.ピグメントレッド5の2.8重量部と、C.I.ピグメントブルー15の1.5重量部との混合物を使用する以外は実施例13と同様にして、第8表に示す粒度分布を有する黒色トナー (非磁性カラートナー) を得た。

この黒色トナーを実施例13と同様にして用い、実施例13と同様にして評価を行った。

第9表に示すように、安定した鮮明で光沢性の優れた高画質の黒色画像を得ることができた。

比較例11

実施例13で使用した固定壁型風力分級機と多分割分級機との組合わせを用いずに固定壁型風力分級機2台を用いて分級する他は、実施例13と同様にして、第8表に示す粒度分布を有するイエロートナーを得た。このイエロートナーは $5 \mu\text{m}$ の粒径を有する磁性トナー粒子の個数%が本発明で規定する範囲よりも少なく、体積平均粒径が本発明で規定する範囲よりも大きく、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有する磁性トナー粒子の個数% (N) / 体積%

41

(V) の値も大きくて、本発明が規定している条件を満足していない。

このイエロートナーを用い、実施例13と同様にして、二成分系現像剤を調整し、同等条件で画出し評価を行った。

得られたトナー画像は、感光体上に形成された潜像からのトナー粒子のはみ出しが実施例13の場合と比較して多く、シャープネスに欠けており、解像性も若干劣り4.0本であった。

コピー1枚当りのトナー消費量も多かった。さらに、実施例13と比較した場合、ベタ画像エッジ部のトナー粒子ののり比べてベタ画像内部のトナー粒子ののりが不十分で、ベタ画像内部内のトナー粒子ののりが不均一な部分が見られ、光沢性の若干劣った画像であった。

比較例12

実施例14で使用した固定壁型風力分級機と多分割分級機との組合をせを用いずに、固定壁型風力分級機2台を用いて分級する他は、実施例14と同様にして、第8表に示す粒度分布を有するマゼンタトナーを得た。

このマゼンタトナーを実施例13と同様にして用い、実施例13と同様にして評価を行った。

第9表に示すように、実施例14と比較してラインの解

第

8

表

42

像性、光沢性が若干悪く、ベタ部の画像の濃度もやや低いマゼンタ画像であった。

比較例13

実施例15で使用した固定壁型風力分級機と多分割分級機との組合をせを用いずに、固定壁型風力分級機2台を用いて分級する他は、実施例15と同様にして、第8表に示す粒度分布を有するシアントナーを得た。

このシアントナーを実施例13と同様にして用い、実施例13と同様にして評価を行った。

第9表に示すように、実施例15と比較してラインの解像性、光沢性が若干悪く、ベタ部の画像の濃度もやや低いシアン画像であった。

比較例14

実施例16で使用した固定壁型風力分級機と多分割分級機との組合をせを用いずに、固定壁型風力分級機2台を用いて分級する他は、実施例16と同様にして、第8表に示す粒度分布を有する黒色トナーを得た。

この黒色トナーを実施例13と同様にして用い、実施例13と同様にして評価を行った。

第9表に示すように、実施例16と比較してラインの解像性、光沢性が若干悪く、ベタ部の画像の濃度もやや低い黒色画像であった。

	トナーの粒度分布					
	$\leq 5\mu$ の粒子 個数% (N)	$\geq 16\mu$ mの粒子 体積%	8~12.7 μ mの粒子 個数%	体積平均径 (μ m)	$\leq 5\mu$ mの粒子の 個数%/体積% (N/V)	k
実施例13	34	0	16	7.9	3.4	4.8
14	34	0	17	7.9	3.4	4.8
15	35	0	16	7.9	3.4	4.8
16	34	0	17	7.9	3.5	4.9
比較例11	13	2.3	46	12.2	3.4	3.9
12	12	2.3	48	12.3	3.9	4.4
13	13	2.3	46	12.3	4.2	4.7
14	13	2.3	46	12.2	3.4	3.9

実施例17

実施例13~16で得た各色の二成分系現像剤を用い、単色モードをフルカラーモードに変えた以外は実施例13と同様にして、多色コピー画像及びフルカラーコピー画像の評価を行った。

第9表に示すように、安定した鮮明でオリジナルフルカラーチャートを忠実に再現するフルカラートナー画像が得られた。特に、ベタ画像内部内のトナー粒子ののりが均一である為、光沢性と同時に混色性が向上し、色調

再現性の優れたフルカラー画像が得られた。

比較例15

比較例11~14で得た各色の二成分系現像剤を用い、単色モードをフルカラーモードに変えた以外は実施例17と同様にして評価を行った。

実施例17と比較した場合に、ほぼオリジナルカラーチャートを再現するフルカラー画像が得られたが、ベタ画像内部内のトナー粒子ののりが不均一な部分が見られ、光沢性、色調再現性のやや劣る画像であった。

第 9 表

	初 め					2000枚画出し後				トナー消費量 g/枚
	Dmax ^{5φ}	Dmaxベタ部	光 沢 度	解像性 本/mm		Dmax ^{5φ}	Dmaxベタ	光 沢 度	解像性 本/mm	
実施例 13	1.50	1.50	19.6%	5.0		1.53	1.53	20.7%	5.0	0.023
実施例 14	1.49	1.51	24.4%	5.0		1.52	1.52	25.5%	5.0	0.022
実施例 15	1.47	1.49	21.9%	5.0		1.48	1.50	23.0%	5.0	0.022
実施例 16	1.52	1.52	20.3%	5.0		1.54	1.55	21.4%	5.0	0.021
実施例 17	1.52	1.53	22.1%	4.5		1.49	1.49	23.2%	4.5	0.024
比較例 11	1.52	1.42	7.4%	4.0		1.52	1.41	7.9%	4.0	0.046
比較例 12	1.49	1.42	16.0%	4.0		1.50	1.40	15.9%	4.0	0.049
比較例 13	1.50	1.42	10.7%	4.0		1.47	1.40	10.9%	4.0	0.042
比較例 14	1.53	1.41	12.2%	4.0		1.47	1.39	12.5%	4.0	0.043
比較例 15	1.50	1.41	15.5%	3.6		1.53	1.40	15.6%	3.6	0.046

【図面の簡単な説明】

添付図面中、第1図は実施例および比較例において画出しに用いた現像装置の概略的な断面図を示し、第2図は該装置の現像部の部分拡大図を示し、第3図は多分割分級手段を用いた分級工程に関する説明図を示し、第4図

は多分割分級手段の概略的な断面斜視図を示し、第5図は非磁性トナーにおける5μm以下の粒径を有する粒子の個数%(N)/体積%(V)の値をプロットしたグラフを示す図であり、第6図は実施例および比較例において、画出しに用いた現像装置の概略的な断面図を示し、

45

46

第7図は非磁性トナーにおける $5\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粒子の個数 $\%$ (N) / 体積 $\%$ (V) の値をプロットしたグラフを示す図である。

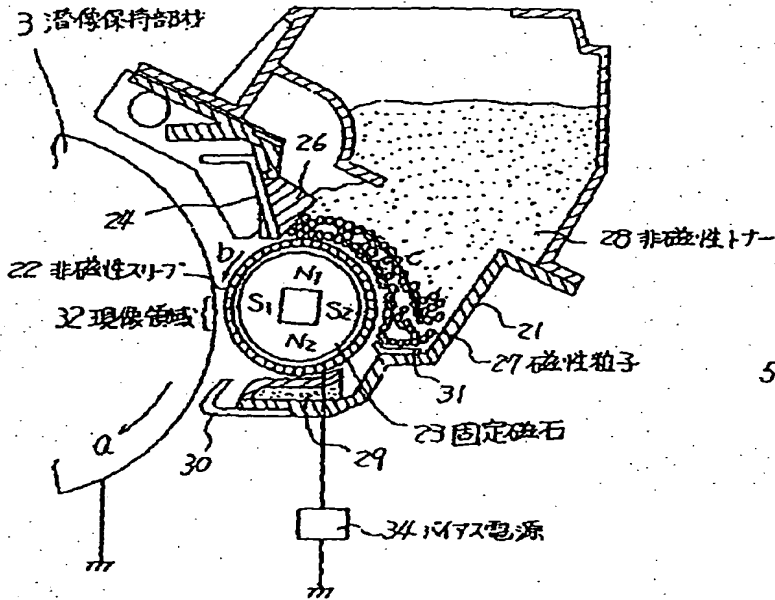
3 …… 潜像保持部材

22 …… 非磁性ブレード

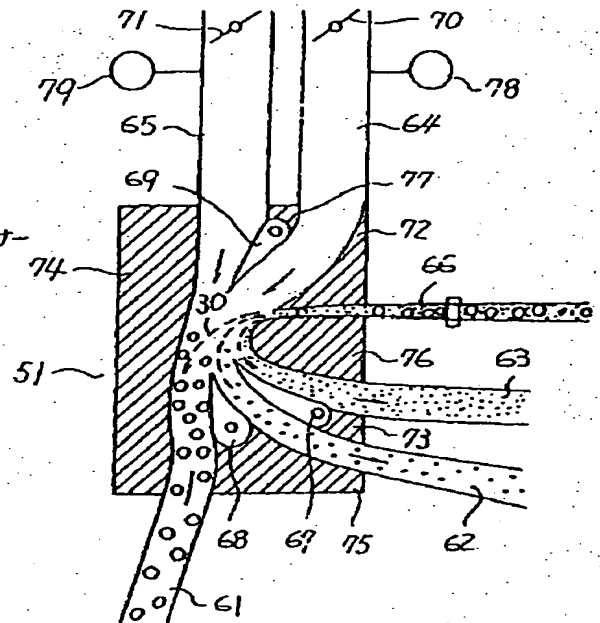
28 …… 非磁性トナー

32 …… 現像領域

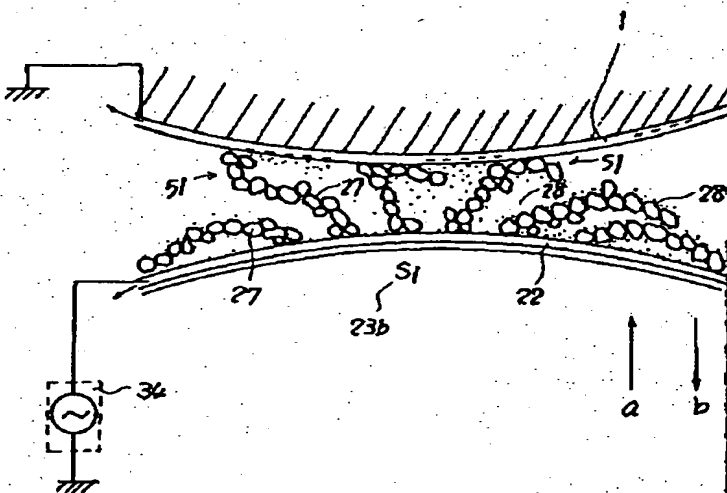
【第1図】



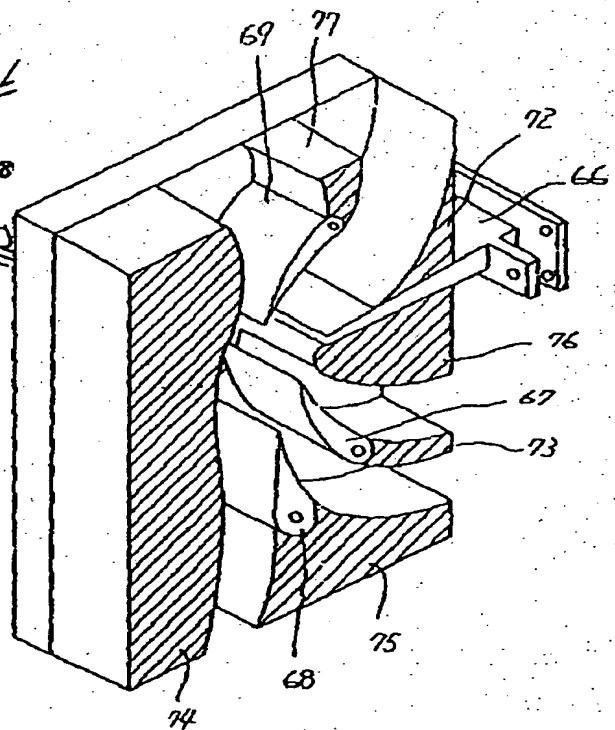
【第3図】



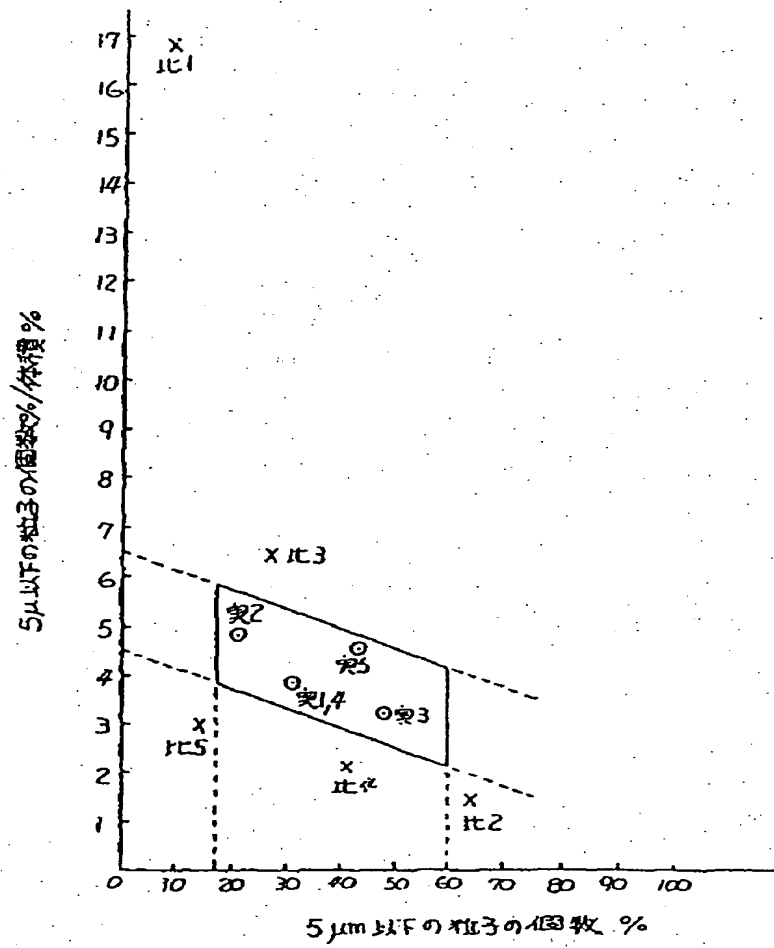
【第2図】



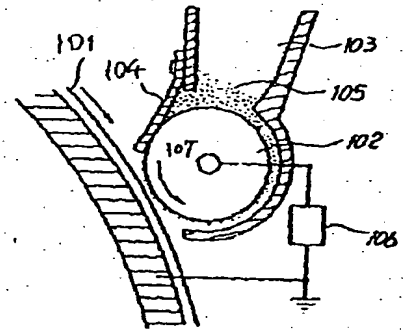
【第4図】



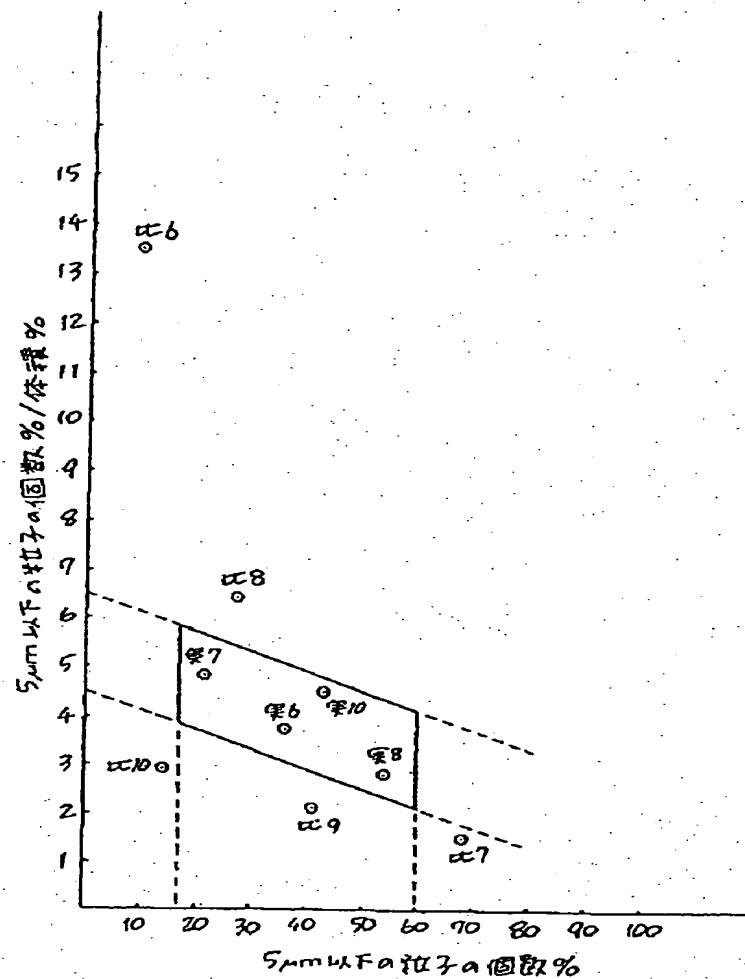
【第 5 図】



【第 6 図】



【第7図】



フロントページの続き

- (72)発明者 中原 俊章
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
キヤノン株式会社内
- (72)発明者 松重 直樹
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
キヤノン株式会社内
- (72)発明者 藤原 雅次
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
キヤノン株式会社内
- (72)発明者 三橋 康夫
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
キヤノン株式会社内
- (56)参考文献 特開 昭62-245267 (J.P. A
)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁸, DB名)

G03G 9/08